

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256309

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C07D201/04

B01J 29/40

(21)Application number : 11-056980

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1999

(72)Inventor : WOLFGANG HOELDERICH
GEORG PHILIPP HEITMANN
GERD DAHLHOFF
ICHIHASHI HIROSHI

(54) PRODUCTION OF EPSILON-CAPROLACTAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply produce the subject lactam useful for nylon, or the like, at a high addition ratio and a high selectivity and at a low cost according to a vapor-phase Beckmann rearrangement reaction by using a crystalline zeolite subjected to a specific treatment as a catalyst.

SOLUTION: (B) A crystalline zeolite treated with (A) an acidic aqueous solution at pH 1-3 is used as a catalyst when producing ϵ -caprolactam from cyclohexanone oxime using the crystalline zeolite as the solid catalyst under vapor-phase reactional conditions. The component A is preferably an aqueous solution of an inorganic acid, especially at least one kind selected from the group consisting of hydrochloric acid, hydrofluoric acid, sulfuric acid and nitric acid and the hydrochloric acid is especially preferably used. Furthermore, the component B prepared by treating the component B having a decreased activity with the component A at pH 1-3 is preferably used as the catalyst. A ≤ 6 C aliphatic or a ≤ 6 C alicyclic alcohol is preferably made to coexist in the reactional system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256309

(P2000-256309A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 7 D 201/04

C 0 7 D 201/04

B 0 1 J 29/40

B 0 1 J 29/40

X

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-56980

(22) 出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 ヴェルフガング ヘルデリッヒ

ドイツ連邦共和国 フランケンタール マ
ンハイマー シュトラッセ 18

(72) 発明者 ゲオルグ フィリップ ハイトマン

ドイツ連邦共和国 ハインスベルグ シュ
ヴィンバートシュトラッセ 30

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ϵ -カプロラクタムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性ゼオライト触媒を使用して気相反応条件下にシクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムを製造する方法において、簡便、且つ廉価に、結晶性ゼオライト触媒のシクロヘキサノンオキシムの転化率及び ϵ -カプロラクタムの選択率を改良すること、並びに活性が低下した結晶性ゼオライト触媒を再活性化する方法を提供する。

【解決手段】 結晶性ゼオライトを塩酸、フッ酸、硫酸及び硝酸からなる群より選ばれた少なくとも1種であつて pH が 1 ~ 3 である酸性水溶液で処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相反応条件下に固体触媒として結晶性ゼオライトを用いてシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法に於いて、触媒としてpHが1～3である酸性水溶液で処理した結晶性ゼオライトを用いることを特徴とするε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項2】 酸性水溶液が無機酸の水溶液であることを特徴とする請求項1に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項3】 無機酸が塩酸、フッ酸、硫酸及び硝酸からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項4】 無機酸が塩酸であることを特徴とする請求項2に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項5】 気相反応条件下に固体触媒として結晶性ゼオライトを用いてシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法に於いて、触媒として活性が低下した結晶性ゼオライトをpHが1～3である酸性水溶液で処理してなる結晶性ゼオライトを用いることを特徴とするε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項6】 酸性水溶液が無機酸の水溶液であることを特徴とする請求項5に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項7】 無機酸が塩酸、フッ酸、硫酸及び硝酸からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項8】 無機酸が塩酸であることを特徴とする請求項7に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【請求項9】 気相反応条件下に固体触媒として結晶性ゼオライトを用いてシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する反応系に炭素数6以下の脂肪族あるいは脂環族アルコールを共存させることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のε-カプロラクタムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体触媒を用いて気相反応条件下にシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造方法する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ε-カプロラクタムはナイロン等の原料として用いられている重要な基幹化学原料であり、その製造方法としては、触媒として発煙硫酸或いは濃硫酸を用いて液相下にシクロヘキサノンオキシムを転位させる方法（以下、液相ベックマン転位反応と称する）、固体触媒を用いて気体のシクロヘキサノンオキシムをベックマン転位させる方法（以下、気相ベックマン転位反応と

称する）等が知られている。

【0003】 液相ベックマン転位反応を用いる方法は硫酸を中和するために多量のアンモニアが必要であり、その結果ε-カプロラクタム1トン当たり約1.7トンの硫酸アンモニウムが副生成物として発生し、その処理に多大な費用が必要となるために、中和の必要がなく副生成物の発生を低減できる気相ベックマン転位反応を用いる方法が古くから注目されている。

【0004】 前記気相ベックマン転位反応を用いる方法は、固体触媒（不均一触媒）存在下でシクロヘキサノンオキシム蒸気を反応させる方法であり、用いる固体触媒としては、例えば、（1）シリカゲル触媒（米国特許第2234566号公報）、（2）シリカアルミナ触媒（英国特許第831972号公報）、（3）ゼオライト触媒（ジャーナル オブ キャタリシス、6巻、247頁、1966年発行、米国特許第4359421号公報、米国特許第5741904号公報）等が提案されている。

【0005】 ゼオライト触媒は一般的にはシリカ系触媒等に比較しε-カプロラクタムへの選択率や触媒寿命に於いて優れていることより、種々の組成を有する結晶性ゼオライト触媒が開発されており、かなり転化率や選択率の改良された触媒が紹介されているが、未だ十分ではない。また、これら結晶性ゼオライト触媒は、通常、反応に供した時間に応じてその活性は低下する。触媒の活性が低下した場合には、該触媒を再生して活性を回復させるか、または該触媒を新しい触媒に置き換えるかのいずれかを行う必要がある。触媒を再生する方法としては、一般に触媒上に堆積した炭素質含有物質を分子状酸素含有ガス存在下で燃焼除去する方法が採用されている（例えば、米国特許第5071802号公報）。また、結晶性ゼオライト等固体触媒の再生方法として、固体触媒をアンモニアで処理する、あるいはアンモニアで処理した後、5N塩酸で酸処理する方法（特開平5-9180号公報）等も提案されている。

【0006】 本発明者等は、先に、結晶性ゼオライトの製造時、得られた結晶性ゼオライトを水蒸気処理後、更にpH4～6の塩酸水溶液で処理することにより、未処理の結晶性ゼオライトに比較し、これを気相ベックマン転位反応用の固体触媒として用いる場合には、シクロヘキサノンオキシムの転化率やε-カプロラクタムの選択率が改良されることを見出し、特開平9-12540号公報に見られるごとく出願した。しかして本発明者等は、更に優れた触媒活性を有する結晶性ゼオライト、更には、操作が簡単で、且つ処理費用が廉価で効果的な劣化触媒の再活性化法を見出すべく鋭意検討した結果、意外にも特定の酸濃度を有する酸で触媒として使用する前の結晶性ゼオライト、更には触媒として使用し、活性の低下した結晶性ゼオライト触媒を処理する場合には、シクロヘキサノンオキシムの転化率及びε-カプロラクタムの選択率が改良され、また再活性化された結晶性ゼオライト

触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、結晶性ゼオライト触媒を使用して気相反応条件下にシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法において、簡便、且つ廉価に、固体触媒として用いる結晶性ゼオライトのシクロヘキサノンオキシムの転化率及びε-カプロラクタムの選択率を改良すること、並びに活性が低下した結晶性ゼオライト触媒を再活性化する方法の提供にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、気相反応条件下に固体触媒として結晶性ゼオライトを用いてシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法に於いて、触媒としてpHが1~3である酸性水溶液で処理した結晶性ゼオライトを用いることを特徴とするε-カプロラクタムの製造方法を提供するものである。

【0009】更に本発明の第2は、気相反応条件下に固体触媒として結晶性ゼオライトを用いてシクロヘキサノンオキシムからε-カプロラクタムを製造する方法に於いて、触媒として活性が低下した結晶性ゼオライトをpHが1~3である酸性水溶液で処理してなる結晶性ゼオライトを用いることを特徴とするε-カプロラクタムの製造方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明が対象とする触媒は結晶性ゼオライト触媒であり、結晶性アルミノシリケートや結晶性メタロシリケートが挙げられる。本発明で用いる結晶性メタロシリケートとしては、例えばSi/Me原子比（ここにMeはB、Al、Ga、Fe、Ti及びZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属元素を示す）が通常5以上、好ましくは500以上である。実質的にゼオライト骨格を構成する金属成分がSiのみからなる所謂高シリカゼオライトあるいは金属成分としてホウ素を含有する[B]-MFIゼオライトは特に好ましい結晶性ゼオライトの一つである。Si/Me原子比は、原子吸光分析、蛍光X線分析及びその他方法により測定することができる。結晶性ゼオライトは公知の方法により製造される。例えばシリカ源、水、有機アミンあるいは第4級アンモニウム化合物、更に必要に応じて金属源の混合物を、オートクレーブ中で水熱合成反応した後、得られた結晶を乾燥、焼成し、必要に応じてアンモニウム塩等でイオン交換し、乾燥することにより得ることができる。これら結晶性メタロシリケートには種々の構造のものがあるが、MFI、MEL、BEA型構造に属するものが好ましい。

【0011】本発明の第2に於いて、酸性水溶液での処理の

対象となる劣化触媒とは、反応または熱損傷によって活性が低下した結晶性ゼオライト触媒をいい、通常、気相ベックマン転位反応に使用した上記結晶性ゼオライトが対象となる。

【0012】本発明において用いる酸性水溶液は、例えば塩酸、フッ酸、硫酸又は硝酸等の無機酸、好ましくは塩酸の水溶液が使用される。これらは結晶性ゼオライトと接触される。結晶性ゼオライトの酸性水溶液での処理は、結晶性ゼオライトが十分酸性水溶液中で酸と接触できる方法であればよく、容器中に結晶性ゼオライトを投入し、ついでこの容器中に酸性水溶液を注ぎ、攪拌下に浸漬する方法、あるいはカラム等に充填した状態で酸性水溶液を通過させる方法等が挙げられる。より具体的な方法としては、例えば結晶性ゼオライトを酸性水溶液、好ましくは無機酸の水溶液と混合し、得られた混合物を温度約20℃~約100℃で約1時間~約50時間リフラックスした後、結晶性ゼオライトを濾過し、脱イオン水により洗浄し、約100℃で約1~10時間乾燥する方法で行えばよい。本発明に於いて、結晶性ゼオライトを処理する酸の濃度は極めて重要であり、水溶液のpHは約1~約3、好ましくは約2での処理を必須とする。酸性水溶液のpHが約1より低い場合には、気相ベックマン転位反応に適用したとき、シクロヘキサノンオキシムの転化率が低下する傾向にある。他方、酸のpHが約3より高い場合には、得られるゼオライト触媒を気相ベックマン転位反応に適用したとき、ε-カプロラクタムの選択率が低下する傾向にある。

【0013】酸性水溶液での処理に付す結晶性ゼオライトは、粉末あるいは触媒としての所望形状に成形した成形体のいずれであってもよい。また、担体上にこれら結晶性ゼオライトを被覆し触媒として適用してもよい。

【0014】このようにして得られた酸処理後の結晶性ゼオライトは、通常、固体触媒と同様に、シクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応に供される。反応は通常公知の固定床方式または流動層方式の気相接触反応により行う。原料シクロヘキサノンオキシムは気体状態で触媒層に導入される。反応温度は通常約250℃~約450℃の範囲である。温度が約250℃未満の場合には、反応速度が十分ではなく、かつε-カプロラクタムの選択性も低下する傾向がある。一方、温度が約450℃を超えるとシクロヘキサノンオキシムの熱分解が無視できなくなり、ε-カプロラクタムの選択率が低下する傾向がある。特に好ましい温度範囲は約300℃~約400℃である。また、反応圧力は特に制限されるものではないが、通常約5kPa~約10MPa、好ましくは約5kPa~0.5MPaである。

【0015】原料シクロヘキサノンオキシムの空間速度は、通常WHSV=約0.1h⁻¹~約20h⁻¹（すなわち、触媒1kg当たりシクロヘキサノンオキシムの供給速度が約0.1kg/h~約20kg/h）、好ましく

は約 0.2 h^{-1} ～約 1.0 h^{-1} の範囲から選ばれる。

【0016】またシクロヘキサノンオキシムの転位反応に際し、反応系にシクロヘキサノンオキシムとともに炭素数 1～6 の低級アルコールを共存させることも可能である。炭素数 1～6 の低級アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソブタノール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上が用いられる。中でもメタノール、エタノールの使用が推奨される。低級アルコールを用いる場合、その存在量はシクロヘキサノンオキシムに対して重量比で、通常約 0.1 ～約 2.0 倍が適当であり、好ましくは約 0.2 ～約 1.0 倍の範囲がよい。これら低級アルコールの使用は ϵ -カプロラクタムの選択率および触媒寿命の改善に効果を示す。

【0017】反応混合物からの ϵ -カプロラクタムの分離は、通常の方法で実施できる。例えば、反応生成ガスを冷却して凝縮させ、次いで抽出、蒸留あるいは晶析等により精製された ϵ -カプロラクタムを効率的に製造できる。

【0018】また、触媒として用いる結晶性ゼオライトは、使用に伴いその活性が低下するが、活性が低下した触媒、すなわち劣化触媒も、上記と同様の酸性水溶液による処理を施すことにより再活性化し、繰り返し触媒として使用することが可能である。より具体的には、活性が低下した結晶性ゼオライト触媒を pH が約 1 ～約 3、好ましくは約 2 の酸性水溶液、就中、塩酸水溶液を用い、温度 $2.0 \sim 100^\circ\text{C}$ で酸処理すればよく、上述した結晶性ゼオライトの酸処理と同様に行えばよい。本発明においては、劣化触媒を酸性水溶液と接触させる前に、予め分子状酸素含有ガス、例えば空気で触媒上に析出した炭素物質を燃焼除去するのが好ましい。

【0019】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明は特定濃度の酸性水溶液を用い結晶性ゼオライトを処理するという極めて簡単な方法で、気相ベックマン転位反応に用いる前の結晶性ゼオライト、更には触媒として使用後の活性の低下した結晶性ゼオライト触媒のシクロヘキサノンオキシムの転化率及び ϵ -カプロラクタムの選択率を改良するもので、その工業的価値は大なるものである。

【0020】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

実施例 1

[B]-MFI ゼオライトは以下に示す水熱合成法により調製した。

【0021】硼酸 12.2 g を 800 g のヘキサメチレンジアミン水溶液 (50 重量%) に加え攪拌して溶解した。得られた混合液に 64 g の SiO_2 [商品名: アエロジル (Aerosil)] を加えオートクレーブに移して 170°C の温度で攪拌しながら自圧下に 14 日間水熱合成反応を実施した。オートクレーブを冷却後結晶を濾別し、次いでイオン交換水で洗浄した。このようにして得た白色の粉体を 110°C で乾燥し、次いで空气中で 550°C で 12 時間焼成して [B]-MFI ゼオライトを得た。

【0022】得られた [B]-MFI ゼオライト 5 g を 0.01M 濃度の塩酸水溶液 (pH 2) 100 g に加え、得られた混合物を 100°C で 24 時間リフラックスすることによって酸処理した後、濾過し、脱イオン水で洗浄し、 110°C で 4 時間乾燥して、ゼオライト触媒を得た。

【0023】このようにして得たゼオライト触媒 1.5 g を内径 6 mm の管型反応器に充填し (触媒層高さ約 40 mm)、これにシクロヘキサノンオキシムに対し溶媒としてエタノールを 9 重量倍混合した溶液を予備蒸発器にて気化し、キャリアガスと混合して、反応管に供給して反応させた。この時のシクロヘキサノンオキシムの空間速度 WHSV は 0.33 h^{-1} であり、触媒層の温度 (反応温度) は 300°C 、反応圧力は 10 kPa であった。反応生成物は液体窒素で冷却した低温トラップに捕集した後、解凍してガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、転化率は 81.3% であり、選択率は 92.6% であった。

【0024】尚、ここにシクロヘキサノンオキシムの空間速度 WHSV は次式で算出し、またシクロヘキサノンオキシムの転化率および ϵ -カプロラクタムの選択率もそれぞれ次式で算出した。

$$\text{WHSV} (\text{h}^{-1}) = \text{O} / \text{C}$$

$$\text{シクロヘキサノンオキシムの転化率} (\%) = [(X - Y) / X] \times 100$$

$$\epsilon\text{-カプロラクタムの選択率} (\%) = [Z / (X - Y)] \times 100$$

また、O、C、X、Y および Z はそれぞれ次の通りとおりである。

O = シクロヘキサノンオキシム供給速度 (kg / hr)

C = 触媒重量 (kg)

X = 供給した原料シクロヘキサノンオキシムのモル数

Y = 未反応のシクロヘキサノンオキシムのモル数

Z = 生成物中の ϵ -カプロラクタムのモル数

【0025】比較例 1

実施例 1 と同じ条件で調製した [B]-MFI ゼオライトを 0.01M 濃度の塩酸水溶液 (pH 2) で処理しなかったこと以外は、実施例 1 と同じ条件でシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位反応を行った結果、転化率は 72.2% で選択率は 91.3% であった。

フロントページの続き

(72)発明者 ゲルト ダールホッフ
 ドイツ連邦共和国 ベルグハイム ヘルマ
 ン-ラオツシュトラッセ 2

(72)発明者 市橋 宏
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
 工業株式会社内